Глава 6
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАСТВОРЕННЫХ ГАЗОВ

6.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА, ГИДРОСУЛЬФИДОВ, СУЛЬФИДОВ

Главным источником сероводорода и сульфидов в поверхностных водах являются восстановительные процессы, протекающие при биохимическом окислении и разложении органических соединений естественного происхождения (планктон, водоросли и др.) и поступающих со сточными водами (хозяйственно-бытовыми, пищевой, металлургической, химической и др. промышленности). Процессы восстановления интенсивно протекают в придонных слоях водоемов в условиях слабого перемешивания масс и дефицита кислорода.

В подземных водах нефтегазоносных структур в комплексе с другими компонентами (HCO_3^-, SO_4^{2-}, CO_2) сероводород может являться косвенным показателем продуктивности отложений, как продукт окислительно-восстановительных процессов на контакте углеводороды – вода. Наиболее распространены биохимические реакции под действием сульфатредуцирующих бактерий в анаэробных условиях, в результате которых образуются кислые газы – H_2S, CO_2. Глубокая инфильтрация поверхностных вод стимулирует процессы окисления углеводородов в плане микробиологического заражения и охлаждения глубоких водоносных горизонтов. Появление сероводорода характерно при заводнении залежей и насосной эксплуатации.

Другим источником высокого содержания сероводорода в углеводородных залежах (Россия, США, Франция) являются термокаталитические процессы, ведущие к разложению сероорганических соединений. Прослеживается связь высоких концентраций сероводорода с литологией пород: в карбонатных отложениях его гораздо больше, чем в терригенных.

Сероводород в попутных водах эксплуатационных скважин является причиной коррозионных разрушений, интенсивность

которых зависит от концентрации в водах и парциального давления в газах, поэтому определение его в водах на стадии разведочного бурения позволяет предусмотреть антикоррозийные мероприятия при обустройстве промыслов.

Водная фаза эксплуатационных скважин подземных хранилищ газа также содержит сероводород и продукты сероводородной коррозии.

Сероводород – бесцветный газ с характерным запахом "тухлых яиц", тяжелее воздуха, плотность 1,19 г/м^3. Хорошо растворим в воде. Сероводород – яд, сильно действующий на центральную нервную систему. Порог ощущения запаха 0,012–0,03 мг/м^3. При концентрации сероводорода свыше 1000 мг/м^3 наступает мгновенная смерть. Санитарными нормами установлены предельно-допустимые массовые концентрации (ПДК): в воздухе рабочей зоны – 10 мг/м^3, в атмосферном воздухе населенных мест среднесуточная ПДК – 0,008 мг/м^3.

Сероводород придает воде неприятный запах и привкус. Наличие его в водах служит показателем сильного загрязнения водоема органическими компонентами. Для водоемов санитар-но-бытового и рыбохозяйственного пользования наличие сероводорода и сульфидов в воде недопустимо (ПДК – отсутст-вие).

В природных водах, наряду со свободным сероводородом (H_2S) могут присутствовать гидросульфид – (HS^-), тиосульфат – ($S_2O_3^{2-}$) и сульфит ионы (SO_3^{2-}). Содержание последних двух невелико и при обычных анализах их определение не производится. Содержание H_2S и HS^- колеблется в широких пределах.

Приводится объемный йодометрический метод определения суммы всех форм серы ($H_2S + HS^- + S_2O_3^{2-} + SO_3^{2-}$), результаты условно выражаются в виде $H_2S + HS^-$.

В зависимости от характера серы содержание H_2S и HS^- ориентировочно определяют согласно рис. 6.1 и следующим данным:

pH.........................	5,0	5,5	6,0	6,2	6,4	6,6	7,0	8,0	9,0
H_2S от суммы $H_2S + HS^-$	100	97	95	91	86	83	64	15	2

Настоящая методика внедрена на промысле Астраханского газоконденсатного месторождения для работ с пластовыми водами и растворами, выносимыми эксплуатационными скважинами попутно с газом и газовым конденсатом.

Отбор проб. Пробу следует обрабатывать сразу после отбора, при отсутствии условий пробу консервируют. Для этого

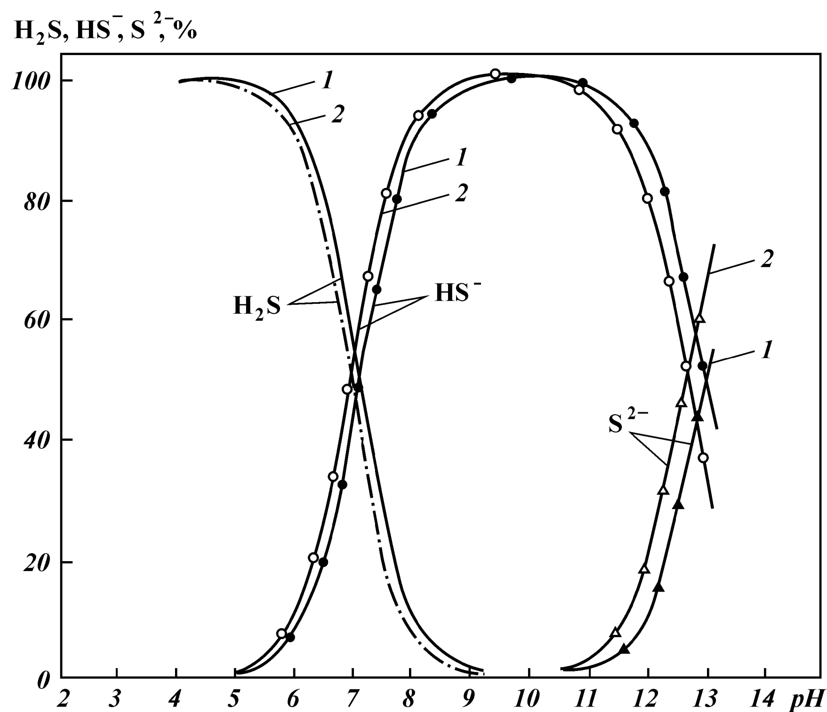


Рис. 6.1. График соотношений между различными формами сероводородной кислоты в природных водах в зависимости от pH и ионной силы μ (по данным А.А. Резникова, Е.П. Муликовской и др. 1970):

1 – μ = 0,0005 (соответствует минерализации 20–43 мг/дм^3); *2* – μ = 0,1 (соответствует минерализации 4–6 мг/дм^3)

в пустую склянку вместимостью 1000 см^3 наливают 10 см^3 раствора уксуснокислого кадмия или цинка.

Пробу отбирают через шланг, опущенный до дна сосуда в консервант из среднего слоя отбираемой жидкости. По мере наполнения сосуда под пробку шланг поднимают, закрывают пробкой, содержимое взбалтывают и отправляют на анализ.

При возможности через бутылку пропускают 2–3 объема воды (шланг опущен до дна), постепенно поднимают его и добавляют консервант пипеткой, также опуская ее до дна.

Перевод глубинных проб во избежание их контакта с воздухом проводят после дегазации пробы непосредственно из пробоотборника также через шланг, опущенный в консервант, заполняя посуду под пробку.

Для получения большого объема кондиционной информации

Таблица 6.1

Ориентировочный объем проб на анализ в зависимости от предполагаемого содержания $H_2S + HS^-$ – ионов в воде проводится в зависимости от концентрации

Массовая концентрация H_2S+HS^-, мг/дм^3	Объем пробы для консервации, см^3
0,1–100	400
100–1000	100
1000 и выше	20–10

при высоком содержании кислых газов исследования проводят непосредственно на объекте с применением пробоотборников ПД-3М (ПД-03) в антикоррозийном исполнении. Ориентировочный объем проб на анализ показан в табл. 6.1.

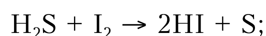
При высоких концентрациях сероводорода в водах объем отбираемой пробы может быть меньше 10 см^3 при том же объеме консерванта – 100 см^3.

Учитывая жесткие условия при отборе проб на сероводородсодержащих объектах, посуду с консервантом взвешивают в лаборатории до и после отбора пробы.

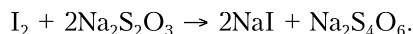
Качественное определение

Очень малые концентрации свободного сероводорода (0,1 мг/дм^3) можно обнаружить по специфическому запаху и качественной реакции по свинцовой бумаге. Сульфиды обнаруживаются после подкисления и нагревания пробы, при этом индикаторную полоску свинцовой бумаги смачивают дистиллированной водой и кладут на края стаканчика с пробой – при наличии в пробе сероводорода полоска почернеет.

Сущность метода. Содержание общего H_2S в минеральных водах определяют йодометрическим методом, который основан на окислении сернистых соединений раствором йода в кислой среде. Избыток йода оттитровывается раствором тиосульфата натрия известной концентрации. Реакция протекает по уравнению:



$$H_2S + I_2 \rightarrow 2HI + S;$$



$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6.$$

В число сернистых соединений, титруемых йодом, входят свободный сероводород, ионы S^{2-}, HS^-, продукты окисления H_2S, ионы S_2O_3, SO_3^{2-}.

В консервированной с уксуснокислым кадмием пробе вся сульфидная сера находится в виде осадка сульфида кадмия. При разложении его кислотой выделяется сероводород, который поглощается титрованным раствором йода.

Мешающие влияния. Определению мешают растворенные неорганические и органические компоненты, реагирующие с йодом. Их влияние устраняют осаждением сероводорода уксуснокислым кадмием при консервации пробы.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Кадмий уксуснокислый $Cd\ (CH_3COO)_2$ (для консервации проб). Растворяют 35 г безводного $Cd\ (CH_3COO)_2$ в небольшом количестве воды, приливают 40 $см^3$ ледяной уксусной кислоты и доводят объем раствора до 1 $дм^3$.

Кислота HCl, раствор 1 : 1. В термостойкой посуде к 100 $см^3$ дистиллированной воды приливают 100 $см^3$ кислоты (плотность – 1,19 $г/см^3$).

Натрий серноватистокислый $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, растворы 0,1 и 0,01 н. Готовят из стандарт-титра с соответствующим добавлением.

Крахмал, индикатор, раствор 10 $г/дм^3$. 1 г крахмала растворяют в 100 $см^3$ воды, доводят до кипения. Раствор фильтруют.

Йод I_2, растворы 0,1 и 0,01 н. Готовят из стандарт-титра с соответствующими разбавлениями.

При отсутствии резких колебаний температуры концентрация раствора йода достаточно стабильна, но проверять ее требуется обязательно в день выполнения анализа.

Калия бихромат $K_2Cr_2O_7$, растворы 0,1 и 0,01 н. Раствор 0,1 н готовят из стандарт-титра или 4,904 г соли, высушенной при 105 °С, растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$, объем доводят до метки. Раствор 0,01 н готовят соответствующим разбавлением 0,1 н раствора.

Калия йодид KI, раствор, 150 $г/дм^3$. 15 г KI растворяют в воде в мерном цилиндре вместимостью 100 $см^3$, объем доводят до метки.

Кислота серная H_2SO_4, раствор 1 : 4 20 $см^3$ H_2SO_4 (плотность – 1,84 $г/см^3$) приливают к 80 $см^3$ воды термостойком стакане.

Приготовление водного раствора уксусной кислоты. Для приготовления 10 % раствора уксусной кислоты наливают в мерный цилиндр вместимостью 100 $см^3$ дистиллированную воду около 60–70 $см^3$, затем вливают тонкой струйкой 10 $см^3$ уксусной кислоты, перемешивают раствор стеклянной па-

лочкой и доводят объем дистиллированной водой до метки 100 см^3.

Установка поправочного коэффициента нормальности $Na_2S_2O_3$. В коническую колбу с притертой пробкой наливают 100 см^3 воды, прибавляют 10 см^3 раствора KI (150 г/дм^3), 5 см^3 серной кислоты (1 : 4) и 20 см^3 раствора бихромата калия. После перемешивания раствор выдерживают в темноте 5 мин, затем титруют раствором натрия серноватистокислого до соломенно-желтого цвета, в конце титрования с 5 каплями крахмала до обесцвечивания. Поправочный коэффициент рассчитывают: $K = 20 : V$, где V – объем $Na_2S_2O_3$, израсходованный на титрование, см^3.

Пример. На титрование 20 см^3 н раствора $K_2Cr_2O_7$ израсходовано 20,2 см^3 н раствора $Na_2S_2O_3$.

$$K = 20 : 20{,}2 = 0{,}99.$$

Титрование проводят в трех параллельных пробах и берут среднее значение K. Проверку K производят 1 раз в неделю.

Проведение анализа. В колбу с притертой пробкой всыпают предварительно взвешенный кристаллический KI в количестве 1 г, вливают 1–2 см^3 дистиллированной воды, подкисляют несколькими каплями уксусной кислоты и добавляют 10–30 см^3 0,1 н раствора йода (йодная зарядка). Отмеривают в зарядку 5–10 см^3 испытуемой пробы, тщательно взбалтывают, закрывают склянку пробкой и дают постоять в темном месте 10 минут. Далее титруют 0,1 н раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски, затем прибавляют 1 см^3 раствора крахмала, цвет становится сине-фиолетовым. Слегка взбалтывая колбу с исследуемым раствором, продолжают добавлять из бюретки титрант до полного обесцвечивания раствора. Изменение проводят три раза, за результат принимают среднее.

Одновременно проводят холостое определение с 50 см^3 дистиллированной воды.

При больших концентрациях соединений серы нижний слой жидкости с осадком разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 200–500 см^3, интенсивно встряхивают, берут из него аликвоту сухой пипеткой и определяют сероводород как указано выше, применяя 0,1 н растворы натрия серноватистокислого и йода. Определение проводят 2–3 раза до получения сходимых результатов.

Холостое определение делают с 0,1 н растворами йода и натрия серноватистокислого.

Обработка результатов

Массовую концентрацию $H_2S + HS^-$ X (мг/дм^3) рассчитывают по формуле

$$X = (V_1 - V_2) \cdot н \cdot K \cdot 1000 \cdot 17/(V - V_3),$$

где V – общий объем пробы, см^3; V_1 – объем раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованный на титрование холостой пробы, см^3; V_2 – объем раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованный на титрование пробы, см^3; V_3 – объем консерванта Cd $(CH_3COO)_2$, см^3; K – поправочный коэффициент нормальности $Na_2S_2O_3$; н – нормальность раствора $Na_2S_2O_3$; 17 – эквивалентная масса сероводорода, мг.

Допустимые расхождения между повторными определениями: 0,1 мг/дм^3 при массовой концентрации до 1 мг/дм^3; 0,3 мг/дм^3 при массовой концентрации от 1 до 4 мг/дм^3; 8 % относительных – при более высоких концентрациях.

Пример. Общий объем пробы V – 460 см^3; объем 0,01 н $Na_2S_2O_3$, израсходованный на титрование холостой пробы V_1 – 18 см^3; объем, израсходованный на титрование исследуемой пробы, V_2 – 17,1 см^3; объем консерванта Cd $(CH_3COO)_2$ V_3 – 100 см^3; $K = 1$; н – 0,01.

$$X = (18 - 17{,}1) \cdot 0{,}01 \cdot 1 \cdot 17 \cdot 1000/(460 - 100) = 0{,}43 \text{ мг/дм}^3.$$

При высоком содержании сероводорода, когда осадок разбавляют в мерной колбе, X (мг/дм^3) рассчитывают по формуле

$$X = (V_1 - V_2) \cdot н \cdot K \cdot 1000 \cdot 17 \cdot b/a \cdot (V - 100),$$

где a – объем аликвоты, см^3; b – объем колбы, в которой разбавляют осадок, см^3.

Пример. Осадок разбавлен в колбе вместимостью 500 см^3; на титрование 5 см^3 аликвоты пошло 16,6 см^3 0,1 н раствора $Na_2S_2O_3$; на титрование холостой пробы – 17,4 см^3; общий объем пробы – 150 см^3.

$$X = (17{,}4 - 16{,}6) \cdot 0{,}1 \cdot 1 \cdot 1000 \cdot 500/5(150 - 100) = 2720 \text{ мг/дм}^3.$$

При высоких концентрациях сероводорода, когда пробу взвешивают, что характерно для конденсационных вод Астраханского ГКМ, X (мг/дм^3) рассчитывают по формуле

$$X = (V_1 - V_2) \cdot н \cdot K \cdot 1000 \cdot 17 \cdot d^{20}/(m_1 - m_2),$$

где d^{20} – плотность исследуемой воды при t = 20 °С, г/см^3; m_1 – масса склянки с консервантом и пробой, г; m_2 – масса склянки с консервантом, г.

Массовую концентрацию $H_2S + HS^-$ X (мг/дм^3) в объемную X_1 (%) при 20 °С пересчитывают по формуле

$$X_1 = 0{,}07 \cdot X,$$

где 0,07 – пересчетный коэффициент.

Пример. X = 27,2 мг/дм^3; X_1 = 0,07 · 27,2 = 1,9 % объемных в 1 дм^3 исследуемой воды.

6.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АГРЕССИВНОЙ УГЛЕКИСЛОТЫ

Углекислота – важнейший компонент подземных вод, определяющий их способность растворять минералы и породы преимущественно карбонатного и сульфатного состава. Схема растворения карбонатных пород:



$$CaCO_3(тв) + H_2O + CO_2(газ) = Ca^{2+}(ж) + 2HCO_3^-(ж).$$

Для существования в растворе определенных концентраций HCO_3^- необходимо присутствие равновесного количества свободной углекислоты. Если содержание свободной углекислоты в воде больше, чем нужно для равновесия, то при соприкосновении такой воды с $CaCO_3$(тв) произойдет его растворение до состояния равновесия. Если же содержание свободной углекислоты в воде окажется меньшим, чем нужно для равновесия, то, наоборот, из воды будет выпадать $CaCO_3$(тв).

Избыточную часть свободной углекислоты, которая расходуется на реакцию с $CaCO_3$ и обеспечивает его растворение называют агрессивной углекислотой. Иными словами, агрессивная углекислота – это кислота, способная переводить в раствор карбонат кальция. В табл. 6.2 приведены расчетные дан-

Таблица 6.2

Количество HCO_3^-, находящееся в равновесном состоянии со свободной CO_2, мг/дм^3

$OH_{2(своб)}$	HCO_3^-	$CO_{2(своб)}$	HCO_3^-	$CO_{2(своб)}$	HCO_3^-
1	80	12	220	40	320
2	120	14	230	45	330
3	140	16	240	50	340
4	160	18	250	60	360
5	170	20	260	70	380
6	180	25	280	80	390
8	200	30	290	90	410
10	210	35	300	100	420

ные для определения равновесных концентраций CO_2 при различных содержаниях HCO_3^-, позволяющие установить присутствие агрессивной кислоты в подземных водах.

Пример. В воде определено HCO_3^- – 244 мг/дм^3 и $CO_{2(своб)}$ – 40 мг/дм^3. Из таблицы следует, что 40 мг/дм^3 $CO_{2(своб)}$ находится в равновесии с 320 мг/дм^3 HCO_3^-, а в исследуемой воде количество HCO_3^- значительно меньше, значит вода содержит агрессивную углекислоту.

Агрессивная углекислота является одной из основных причин коррозионных разрушений всех газовых коммуникаций, как металлических так и цементных, основным агентом при развитии процессов солеотложения на промыслах.

Распространенный источник углекислоты в водах – органическое вещество. При абиогенном и биогенном превращении его обязательным продуктом является углекислота. Вместе с HCO_3^-, H_2S, SO_4^{2-} она может рассматриваться как локальный показатель нефтегазоносности.

Большое количество диоксида углерода поступает в пластовые воды в результате метаморфизма карбонатных и магматических пород; важную роль играет углекислота, поступающая из магмы.

Для определения агрессивной углекислоты ($CO_{2агресс}$) применяют метод нейтрализации.

Отбор проб. Пробу воды отбирают в чистую, сухую бутылку вместимостью 0,2–0,25 дм^3, в которую предварительно насыпают 2–3 г консерванта $CaCO_3$.

Сущность метода. Метод основан на способности вод, содержащих агрессивную углекислоту, растворять углекислый кальций. В результате происходит увеличение концентрации гидрокарбонат-ионов по сравнению с их концентрацией в пробе на общий анализ.

Реактивы. Применяют реактивы, используемые при определении щелочности; углекислый кальций $CaCO_3$.

Проведение анализа

Пробу, содержащую углекислый кальций, встряхивают в течение 30 мин.

После отстоя пробу фильтруют декантацией. Первую порцию фильтрата отбрасывают. В следующих 50 см^3 фильтрата определяют содержание гидрокарбонатов, как при определении в пробе на общий анализ.

Обработка результатов

Массовую концентрацию агрессивной углекислоты X (мг/дм^3) вычисляют по формуле

$$X = (a - b) \cdot н \cdot K \cdot 1000 \cdot 22/V,$$

где a – объем кислоты, пошедший на титрование пробы, консервированной карбонатом кальция, см^3; b – объем кислоты, пошедший на титрование при определении гидрокарбонат-иона из пробы на общий анализ, см^3; V – объем пробы, взятый для титрования, см^3; н – нормальность кислоты; K – поправочный коэффициент нормальности кислоты; 22 – эквивалентная масса CO_2, мг.

Допустимые расхождения между повторными определениями 2 мг/дм^3.

Пример. На титрование гидрокарбонатов 50 см^3 пробы пошло 9,3 см^3 0,1 н HCl $K = 1$; общей пробы – 5,4 см^3.

$$X = (9{,}3 - 5{,}4) \cdot 0{,}1 \cdot 1 \cdot 1000 \cdot 22/50 = 171{,}6 \text{ мг/дм}^3.$$

6.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА

Содержание растворенного кислорода определяют в чистых поверхностных водах и сточных, очищенных химическим или биохимическим способами перед сбросом их в водоемы. При смешении таких вод с водами водоемов содержание кислорода не должно быть ниже минимально допустимой концентрации (для рыбохозяйственных водоемов 5 мг O_2/дм^3).

Кислород определяют также в неочищенных сточных водах, если низкое содержание в них примесей допускает непосредственный сброс в водоем.

Данные по массовой концентрации кислорода необходимы для оценки коррозионных свойств стоков при закачке в пласт, при определении биохимического потребления кислорода в сточных водах.

Растворимость кислорода в воде понижается с повышением температуры и понижением давления, зависит от минерализации:

Температура, °С	0	10	20	30
Уменьшение растворимости (мг/дм^3) на каждые 1000 мг солей	0,08405	0,06217	0,04777	0,04085

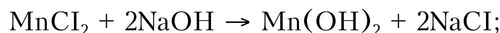
Приводится йодометрический метод определения растворенного кислорода по Винклеру, позволяющий определять его при содержании не ниже 0,2–0,3 мг/дм^3.

Отбор проб. Из водоемов пробы отбирают батометром, к крану которого прикреплена резиновая трубка.

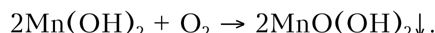
Пробы стоков из шламонакопителей, бочек, емкостей отбирают ведром из среднего слоя по высоте жидкости.

В обоих случаях пробы переводят в ополоснутую 2–3 раза исследуемой водой склянку сифоном, опущенным до дна склянки, наполняют ее до краев, пропуская 1–3 объема воды. Наличие пузырьков на стенках не допускается. В отобранную пробу пипетками вводят 2 $см^3$ раствора соли марганца, погружая пипетку до середины склянки (по мере выливания раствора пипетку поднимают вверх), затем 2 $см^3$ щелочного раствора йодистого калия, погружая пипетку под уровень пробы. Склянку закрывают пробкой, чтобы не оставалось пузырьков воздуха, и несколько раз переворачивают вверх дном для равномерного перемешивания содержимого.

Сущность метода. Метод основан на взаимодействии гидроксида марганца в щелочной среде (щелочной раствор йодистого калия) с растворенным в воде кислородом, который связывается количественно, образуя нерастворимое в воде коричневого цвета соединение четырехвалентного марганца:

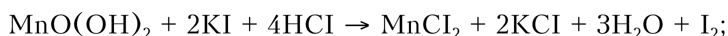


$$MnCl_2 + 2NaOH \rightarrow Mn(OH)_2 + 2NaCl;$$

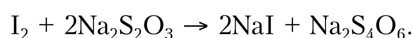


$$2Mn(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2MnO(OH)_2\downarrow.$$

При добавлении кислоты четырехвалентный марганец вновь восстанавливается в двухвалентный, окисляя йодистый калий до свободного йода. Количество йода эквивалентно содержанию растворенного в воде кислорода и определяется титриметрически раствором натрия серноватистокислого:



$$MnO(OH)_2 + 2KI + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + 2KCl + 3H_2O + I_2;$$



$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6.$$

Мешающие влияния. Определению мешают взвешенные вещества, которые адсорбируют йод на своей поверхности или химически взаимодействуют с ним. В этих случаях пробу отбирают отдельно в стеклянную бутыль вместимостью 1 $дм^3$ с притертой пробкой до краев, закрывают и отстаивают взвешенные вещества не более 10 мин. При этом пробу не следует оставлять на прямом солнечном свете или вблизи источника тепла. Прозрачную пробу над осадком сифоном переводят в тарированную кислородную склянку, пропуская ~1,5–2 объема, фиксируют кислород, как описано при отборе проб, и закрывают склянку пробкой так, чтобы не оставалось пузырьков воздуха.

Продолжительное отстаивание взвешенных веществ (> 10 мин) приводит к снижению концентрации кислорода в пробе. В этом случае пробу осветляют гидроксидом алюминия. Стеклянную бутыль наполняют до краев, в расчете на 1 $дм^3$ пробы пипеткой вводят 10 $см^3$ раствора сульфата алюминия-калия (100 г/$дм^3$) и 2 $см^3$ раствора аммиака (25%-ного). Бутыль закрывают так, чтобы не оставалось пузырьков воздуха, перемешивают содержимое в течение 1 мин. Осадок отстаивают ~10 мин, прозрачный слой сифоном переводят в кислородную склянку и фиксируют кислород, как указано выше.

В пробах, содержащих плохо осаждающиеся взвешенные вещества, вследствие интенсивной жизнедеятельности присутствующих микроорганизмов может быть снижено содержание кислорода.

Осветление проб в этих случаях производят при одновременном прибавлении токсичного вещества. Пробу отбирают как указано выше, прибавляют пипетками 10 $см^3$ раствора сульфаминовой кислоты и хлорида ртути (II) и 10 $см^3$ раствора сульфата алюминия-калия (в расчете на 1 $дм^3$ пробы). Закрывают бутыль пробкой, не оставляя пузырьков воздуха, содержимое хорошо перемешивают. Затем прибавляют 5 $см^3$ раствора гидроксида натрия (2 н). Прозрачный слой сифонируют в кислородную склянку и фиксируют кислород.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества, свежепрокипяченную и охлажденную до комнатной температуры дистиллированную воду.

Алюминия-калия сульфат $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, раствор 100 г/$дм^3$. 10 г соли растворяют в воде в мерном цилиндре, объем доводят до 100 $см^3$.

Аммиак NH_4OH, водный раствор, 25%-ный.

Кислота сульфаминовая NH_2SO_3H.

Ртути хлорид (II) $HqCl_2$.

Раствор сульфаминовой кислоты и хлорида ртути (II). 32 г NH_2SO_3H растворяют в 450 $см^3$ воды; 54 г $HqCl_2$ растворяют при нагревании в 450 $см^3$ воды. Оба раствора смешивают и доводят объем водой до 1 $дм^3$.

Натрия гидроксид NaOH, раствор 2 н. Растворяют 8 г щелочи в воде в мерном цилиндре, после охлаждения объем доводят до 100 $см^3$.

Кислота соляная HCl, раствор 2:1. 200 $см^3$ HCl (плотность – 1,19 г/$см^3$) прибавляют к 100 $см^3$ воды. Можно использовать раствор H_2SO_4 (1:4). Один объем H_2SO_4 (плотность – 1,84 г/$см^3$) добавляют к четырем объемам воды.

Крахмал $(C_6H_{10}O_5)_n$, индикатор, раствор 5 г/$дм^3$. 0,5 г рас-

творимого крахмала добавляют к 100 см^3 воды и нагревают до кипения. Раствор готовят ежедневно или консервируют добавлением 1–2 капель одного из консервантов: хлороформа, амилового спирта, салициловой кислоты.

Проверка чистоты NaOH. 5 г NaOH, отмытого от поверхностного слоя водой, растворяют в 10 см^3 воды. К 1 см^3 полученного раствора добавляют 100 см^3 воды, 0,2 г проверенного на чистоту KI, 5 см^3 раствора HCl (2:1) и 1 см^3 раствора крахмала (5 г/дм^3). Реактив пригоден для применения, если в течение 5 мин не появляется синяя окраска. В противном случае 50 г предварительно отмытого водой NaOH растворяют в 30–40 см^3 воды и кипятят в течение 10 мин с металлическим алюминием. Раствор отстаивают и сифоном сливают.

Калий йодистый KI.

Проверка чистоты KI. 1 г сухого KI растворяют в 50 см^3 воды, приливают 10 см^3 раствора HCl (2:1), 1 см^3 раствора крахмала и добавляют 100 см^3 воды. Если в течение 5 мин раствор не синеет, реактив пригоден для использования. В противном случае для очистки 15 г KI растворяют в 10 см^3 воды, продувают током CO_2, плотно закрывают пробкой и оставляют в темноте на 2–3 сут. Затем к раствору добавляют крахмал (0,5–1 г), растертый в ступке с 10 см^3 воды. Раствор встряхивают и быстро фильтруют через бумажный фильтр. Раствор при стоянии не должен приобретать желтую окраску.

Калий йодистый KI, раствор 150 г/дм^3. 15 г соли растворяют в воде в мерном цилиндре, объем доводят до 100 см^3.

Калий йодистый KI, щелочной раствор. 15 г KI растворяют в 20 см^3 воды. 50 г NaOH (или 70 г KOH) растворяют в 50 см^3 дистиллированной воды. Полученные растворы смешивают, объем доводят водой в мерной колбе до 100 см^3. Мутный раствор фильтруют или отстаивают в течение 15–20 дн., сливают прозрачный слой сифоном. Хранят в склянке из темного стекла.

Марганец хлористый $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, раствор. 210 г соли растворяют в 200 см^3 воды, раствор фильтруют и доводят объем до 500 см^3. Могут быть использованы $MnSO_2 \cdot 4H_2O$ (240 г) или $MnSO_4 \cdot 2H_2O$ (200 г), которые готовят так же.

Проверка и очистка реактивов. К 100 см^3 дистиллированной воды добавляют 1 см^3 раствора $MnCI_2$, 0,2 г сухого KI, 5 см^3 раствора HCl (2:1) и 1 см^3 раствора крахмала (5 г/дм^3). Отсутствие синей окраски (через 10 мин) указывает на чистоту реактива. Если раствор синеет, для очистки добавляют 0,5–1 г безводного Na_2CO_3 (в расчете на 100 см^3 раствора), хорошо

перемешивают, отстаивают в течение суток, затем фильтруют. Так же проводят проверку и очистку раствора $MnSO_4$.

Калий двухромовокислый $K_2Cr_2O_7$, раствор 0,02 н. Готовят 0,1 н раствор из стандарт-титра с последующим разбавлением в 5 раз или 0,9808 г $K_2Cr_2O_7$ растворяют водой в мерной колбе вместимостью 1 дм^3, объем доводят до метки.

Натрий серноватистокислый $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, раствор 0,02 н. Готовят из стандарт-титра с соответствующим разбавлением или 5 г соли растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 дм^3, объем доводят до метки.

Определение поправочного коэффициента нормальности раствора $Na_2S_2O_3$. В коническую колбу вместимостью 250 см^3 наливают 100 см^3 воды, 10 см^3 раствора KI (150 г/дм^3), точно пипеткой 20 см^3 раствора $K_2Cr_2O_7$ (0,02 н) и 10 см^3 раствора HCl (2:1) или 5 см^3 раствора H_2SO_4 (1:4). Раствор хорошо перемешивают и титруют до слабо-желтой окраски, добавляют 1 см^3 крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания. Определение повторяют, расхождения не должны превышать 0,05 см^3. Поправочный коэффициент нормальности раствора $Na_2S_2O_3$ вычисляют:

$$K = V / V_1,$$

где V – объем раствора $K_2Cr_2O_7$, см^3 (20 см^3); V_1 – объем раствора $Na_2S_2O_3$, пошедший на титрование, см^3.

Посуда для отбора проб. Пробы отбирают в кислородные склянки с притертыми пробками вместимостью 125–250 см^3, которые предварительно калибруют. Для этого чисто вымытую и высушенную склянку вместе с пробкой взвешивают с точностью до 0,01 г, наполняют ее до краев дистиллированной водой, закрывают пробкой так, чтобы не оставалось пузырьков воздуха, склянку вытирают и снова взвешивают. Объем склянки V (см^3) рассчитывают:

$$V = (P_1 - P) / d,$$

где P – масса пустой склянки, г; P_1 – масса склянки с водой, г; d – плотность дистиллированной воды при температуре взвешивания, г/см^3 (d при 15; 20; 25 °С соответственно равна 0,998; 0,997; 0,996 г/см^3).

Проведение анализа

Осадку в пробе с зафиксированным кислородом дают отстояться не менее 10 мин и не более суток. Затем в колбу пипеткой, погружая ее до осадка, приливают 5 см^3 раствора HCl

(2:1). Вытеснение из склянки части прозрачной жидкости для анализа значения не имеет. Склянку закрывают пробкой, содержимое тщательно перемешивают, переливают в коническую колбу для титрования и титруют раствором $Na_2S_2O_3$ до светло-желтого цвета. Приливают 1 см^3 раствора крахмала и титруют до исчезновения окраски. Часть оттитрованной жидкости переливают в кислородную склянку, ополаскивают ее и вновь сливают обратно в колбу. Если проба не перетитрована, раствор снова синеет. Его дотитровывают до обесцвечивания.

Обработка результатов

Массовую концентрацию кислорода X (мг/дм^3) рассчитывают:

$$X = a \cdot н \cdot K \cdot 8 \cdot 1000/(V - 4),$$

где a – объем раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованный на титрование, см^3; н – нормальность раствора $Na_2S_2O_3$; K – поправочный коэффициент нормальности; 8 – эквивалентная масса кислорода, мг; $(V - 4)$ – объем кислородной склянки за вычетом 4 см^3 добавленных реактивов при фиксации кислорода, см^3.

Допустимые расхождения между повторными определениями составляют 0,1 мг/дм^3.

Пример. Объем кислородной склянки V – 247,5 см^3; объем 0,02 н раствора $Na_2S_2O_3$, K = 1, израсходованный на титрование пробы a – 4,5 см^3.

$$X = 4{,}5 \cdot 0{,}02 \cdot 1 \cdot 8 \cdot 1000/(247{,}5 - 4) = 2{,}96 \text{ мг/дм}^3.$$

6.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ПОТРЕБЛЕНИЯ КИСЛОРОДА (ХПК)

Химическим потреблением кислорода (ХПК) называется величина, выражаемая в единицах количества кислорода, расходуемого на окисление содержащихся в воде органических и неорганических восстановителей сильными окислителями (бихромат, перманганат и др.).

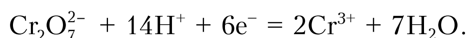
Результаты определения окисляемости одной и той же воды с применением разных окислителей различны. Это зависит от свойств окислителя, его концентрации, температуры, pH воды и т.п. Поэтому все методы определения окисляемости условны, и получаемые результаты сравнимы лишь при соблюдении всех условий проведения определения. Наиболее полное окис-

ление достигается обработкой бихроматом в присутствии большого количества серной кислоты – бихроматная окисляемость, которую называют "химическим потреблением кислорода" – ХПК.

Отбор проб. Пробы отбирают согласно "Требованиям к отбору проб", консервируют добавлением 2 $см^3$ разбавленной 1:2 серной кислоты на каждые 100 $см^3$ воды.

Перед определением ХПК исследуемую воду фильтруют через бумажный фильтр, предварительно промытый горячей водой. Чтобы избежать возможной адсорбции органических веществ волокнами фильтра, первую порцию фильтрата исследуемой воды отбрасывают. В общем случае, для фильтрации лучше использовать мембранные фильтры, которые практически не выделяют в воду органических веществ и не адсорбируют их из воды. Нельзя фильтровать воду, содержащую вещества, способные улетучиваться или окисляться кислородом воздуха при фильтровании. В таких случаях фильтрование заменяют продолжительным отстаиванием воды и для анализа отбирают пипеткой верхний прозрачный слой.

Сущность метода. Метод заключается в окислении органических веществ бихроматом калия в концентрированной серной кислоте в присутствии серебряного катализатора при нагревании с последующим оттитровыванием остатка бихромата калия солью Мора. Восстановление бихромата происходит по реакции:



$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O.$$

Окисление органических веществ в указанных условиях ускоряется и охватывает все органические вещества, идет с образованием диоксида углерода, воды и аммонийных солей. Метод применим к водам с ХПК до 700 мг $O_2/дм^3$, при более высоких значениях – пробу разбавляют.

Мешающие влияния. Определению мешают неорганические соединения:

хлориды, влияние их устраняют маскированием сульфатом ртути (II): при концентрациях хлоридов ниже 1 г/$дм^3$ в расчете 0,1 г $HgSO_4$ на 10 мг хлоридов; при концентрациях хлоридов выше 1 г/$дм^3$ – в 15 кратном количестве по отношению к содержанию хлоридов. Одновременно в пробу вносят 5 $см^3$ концентрированной серной кислоты для лучшего растворения сульфата ртути;

железо, сульфиды, нитриты. Их определяют отдельно. Результаты, пересчитанные на окисляемость (мг $O_2/дм^3$), вычитают из найденной величины окисляемости пробы: 1 мг H_2S

соответствует 0,47 мг, 1 мг NO_2^- – 0,35 мг, 1 мг Fe^{2+} – 0,14 мг кислорода.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Калия бихромат $K_2Cr_2O_7$, раствор 0,25 н. Готовят из стандарт-титра или 12,258 г $K_2Cr_2O_7$, высушенного в течение 2 ч (t = 105 °C), помещают в колбу вместимостью 1 дм^3, растворяют в воде, объем доводят до метки.

Ртути сульфат $HgSO_4$, кристаллический.

Серебра сульфат $AgSO_4$, кристаллический.

Кислота серная H_2SO_4, плотность – 1,84 г/см^3.

Ферроин, индикатор. В колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1,485 г моногидрата 1,10, фенантролина и 0,695 г сульфата железа ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), растворяют в воде, объем доводят до метки.

Натрия гидроксид NaOH, раствор 0,1 н. Готовят из стандарт-титра или 1 г щелочи растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 250 см^3, объем доводят водой до метки.

Кислота N-фенилантраниловая, индикатор. В колбу вместимостью 250 см^3 помещают 0,25 г кислоты, растворяют в 12 см^3 0,1 н раствора гидроксида натрия, объем доводят водой до метки.

Соль Мора $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, раствор 0,25 н. В колбу вместимостью 1 дм^3 помещают 98 г соли Мора, растворяют в небольшом количестве воды, прибавляют 20 см^3 концентрированной серной кислоты и после охлаждения доводят водой до метки.

Определение поправочного коэффициента нормальности соли Мора. Отбирают 10 см^3 0,25 н раствора бихромата калия, разбавляют водой до ~250 см^3, приливают 20 см^3 концентрированной серной кислоты, перемешивают и после охлаждения титруют раствором соли Мора, прибавив 2–3 капли раствора ферроина или 5 капель раствора N-фенилантраниловой кислоты.

Поправочный коэффициент вычисляют по формуле

$$K = 10/V,$$

где 10 – объем бихромата калия, взятый для определения, см^3, V – объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование, см^3.

Титрование проводят в трех параллельных пробах, берут среднее значение K.

Проведение анализа

Отбирают 20 см^3 пробы (или меньший ее объем, доведенный до 20 см^3 дистиллированной водой) и помещают в круглодонную колбу (V = 250 см^3). Прибавляют 10 см^3 раствора бихромата калия (0,25 н), 0,4 г сульфата серебра, очень осторожно малыми порциями вливают 30 см^3 серной кислоты (плотность – 1,84 г/см^3), вводят несколько стеклянных бусин или кусочков пемзы, вставляют обратный холодильник и кипятят 2 ч.

Затем охлаждают, отсоединяют холодильник, приливают 100 см^3 дистиллированной воды, снова охлаждают, прибавляют 2–3 капли раствора ферроина (или 5 капель раствора N-фенилантраниловой кислоты) и титруют избыток бихромата калия раствором соли Мора до изменения окраски раствора. Параллельно проводят "холостой опыт" с 20 см^3 дистиллированной воды.

В присутствии сульфидов (а также меркаптанов, органических сульфидов и дисульфидов) при добавлении сульфата ртути выпадает черный осадок сульфида ртути, нерастворяющийся при дальнейшей обработке. В этом случае к пробе прибавляют 10 см^3 раствора бихромата (0,25 н), 5 см^3 концентрированной серной кислоты, дают постоять 10–20 мин при комнатной температуре для окисления легкоокисляющихся веществ, в том числе и сернистых соединений. Затем прибавляют 1 г сульфата ртути, вводят 30 см^3 серной кислоты, 0,4 г сульфата серебра и продолжают определение, как описано ранее.

Обработка результатов

Бихроматную окисляемость, X (мг O_2/дм^3) вычисляют по формуле

$$X = (a - b) \cdot K \cdot 0{,}25 \cdot 8 \cdot 1000 / V,$$

где a – объем раствора соли Мора, израсходованный на "холостой опыт", см^3; b – объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование пробы, см^3; K – поправочный коэффициент нормальности раствора соли Мора; V – объем пробы, взятый для определения, см^3; 8 – эквивалентная масса кислорода, мг.

Пример. Объем пробы, взятый для определения V – 20 см^3; объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование "холостой" пробы a – 19,5 см^3; на титрование исследуемой пробы b – 16 см^3; K = 0,99.

$$X = (19{,}5 - 16{,}0) \cdot 0{,}99 \cdot 0{,}25 \cdot 8 \cdot 1000 / 20 = 346{,}5 \text{ мг } O_2/\text{дм}^3.$$

6.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИОХИМИЧЕСКОГО ПОТРЕБЛЕНИЯ КИСЛОРОДА (БПК)

Количество кислорода, израсходованное в определенный промежуток времени на аэробное биохимическое разложение органических веществ, содержащихся в исследуемой воде, называется биохимическим потреблением кислорода (БПК) и выражается в мг O_2/дм^3 воды.

Отбор проб. Пробу отбирают в склянку вместимостью 1–2 дм^3, несколько раз ополоснутую этой водой, так, чтобы в ней не оставалось пузырьков воздуха, определение проводят сразу после отбора или хранят при t = 0÷4 °С. Пробы не консервируют.

В присутствии мути на месте отбора природные воды отстаивают в течение 0,5 ч, сточные – 2 ч и верхний слой сифоном переводят в другую склянку вместимостью 1–2 дм^3. При плохом отстаивании воду фильтруют через бумажный фильтр, отбрасывая первую порцию фильтрата. В лаборатории перед определением подготовленную пробу перемешивают.

При оформлении результатов анализа указывают способ предварительной обработки воды.

Сущность метода. Метод заключается в йодометрическом определении концентрации кислорода в воде в день проведения анализа и после пятидневной инкубации при t = 20 °С без доступа воздуха и света. В загрязненных водах растворенного кислорода может быть недостаточно для покрытия потребности воды в кислороде, такие воды перед началом определения разбавляют специально приготовленной "разбавляющей водой".

Мешающие влияния. Определению мешают бактерициды, тяжелые металлы, свободный хлор, которые подавляют биохимическое окисление; присутствие водорослей или нитрифицирующих микроорганизмов искусственно завышает результаты определения. Для устранения их используют те же методы, что и при определении кислорода.

Вода, в которой определяется БПК, должна иметь активную реакцию в пределах pH 6,5–8,5. В противном случае ее необходимо нейтрализовать добавлением рассчитанного количества раствора H_2SO_4 (1 н) или NaOH (1 н) до указанной величины pH, которые определяют титрованием аликвоты потенциометрически.

В водах, содержащих токсические вещества, результаты определения БПК не надежны; в этом случае производят много-

кратное разбавление воды и принимают наибольшее полученное значение БПК с учетом разведения.

Реактивы. Используют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Калия фосфат однозамещенный KH_2PO_4.

Калия фосфат двузамещенный K_2HPO_4.

Натрия фосфат двузамещенный $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$.

Аммоний хлористый NH_4Cl.

Фосфатный буферный раствор, pH = 7,2. 4,25 г KH_2PO_4, 10,88 г K_2HPO_4, 16,7 г $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ и 0,85 г NH_4Cl помещают в колбу вместимостью 0,5 дм^3 и доводят объем водой до метки.

Магния сульфат $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, раствор. 11,25 г соли помещают в колбу вместимостью 0,5 дм^3 и доводят объем водой до метки.

Кальция хлорид безводный $CaCl_2$, раствор. 13,75 г соли помещают в колбу вместимостью 0,5 дм^3, растворяют в воде и доводят объем до метки.

Железа хлорид $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, раствор. 0,25 г соли помещают в колбу вместимостью 1 дм^3, растворяют в воде и доводят объем до метки.

"Разбавляющая вода" готовят в день применения. К 1 дм^3 дистиллированной воды, насыщенной при 20 °С кислородом воздуха, прибавляют 1 см^3 фосфатного буферного раствора, 1 см^3 раствора сульфата магния, 1 см^3 раствора хлорида кальция и 1 см^3 раствора хлорида железа.

Проверка чистоты "разбавляющей воды". Четыре кислородные склянки наполняют "разбавляющей водой"; в двух из них определяют кислород сразу ("нулевой" день); две другие помещают в термостат вместе с анализируемыми пробами и определяют содержание кислорода в них на пятый день. Разность между средней концентрацией кислорода в "нулевой" пробе и в пробе, взятой на пятый день, не должна превышать 0,5 мг O_2/дм^3. Непосредственно перед применением "разбавляющей воды" в нее вводят культуру микроорганизмов, выращенную на анализируемой воде, в количестве 1 см^3 на 1 дм^3 "разбавляющей воды".

Приготовление культуры микроорганизмов. Анализируемую сточную воду разбавляют водопроводной водой в 10–100 раз, в зависимости от концентрации в ней органических веществ, прибавляют по 2–3 см^3 растворов реактивов, применяемых для приготовления "разбавляющей воды" и оставляют в открытом сосуде на 2–3 дн. Появление мути или пленки указывает на развитие микрофлоры (смотрят под микроскопом).

Микрофлору переносят в пробу анализируемой сточной воды, разбавленную в 5–20 раз; после дальнейшего развития флоры 1 $см^3$ этой жидкости вносят в 1 $дм^3$ “разбавляющей воды”.

Проведение анализа

Определение без разбавления. Исследуемую пробу в лаборатории переливают в бутыль, наполняя ее на 2/3 объема; доводят температуру воды до 20 °С; интенсивно встряхивают в течение 1 мин для насыщения воздухом; разливают с помощью сифона в шесть кислородных склянок, наполняя их до краев. В три из них прибавляют реактивы (см. методику определения кислорода) и определяют растворенный кислород, остальные склянки с исследуемой водой ставят в термостат (t = 20 °С), через 5 сут проводят определение массовой концентрации оставшегося растворенного кислорода.

Определение с разбавлением. Исследуемую воду, доведенную до t = 20 °С, разбавляют “разбавляющей водой” таким образом, чтобы убыль кислорода за пять суток была не менее 4 мг $O_2/дм^3$ и чтобы остаток его по истечении этого времени не был ниже 2 мг $O_2/дм^3$.

В случаях, когда величина $БПК_5$ неизвестна, допустимо исходить из типа исследуемой воды согласно приведенной табл. 6.3. Потребность в больших разбавлениях может возникнуть в случае, если проба взята из сильно загрязненных объектов. Разбавленную пробу аэрируют путем взбалтывания, разливают по склянкам и определение ведут, как указано выше. Для контроля производят определение биохимического потребления кислорода самой “разбавляющей воды”.

Таблица 6.3

Рекомендуемое разбавление проб исследуемой воды при определении $БПК_5$

Разбавление проба : вода	Объем пробы в 1 $дм^3$ смеси, $см^3$	Диапазон определяемого $БПК_5$ мг $O_2/дм^3$	Тип воды
Без разведения	1000	0–6	r
1:1	500	4–12	r, e
1:5	200	10–30	r, e
1:10	100	20–60	e
1:20	50	40–120	s
1:50	20	100–300	s, c
1:200	5	400–1200	k, c
1:500	2	1000–3000	k

Примечание. r – речная вода; e – сточная вода после биологической очистки; s – очищенная сточная вода или слабо загрязненные промышленные стоки; c – необработанная сточная вода; k – сильно загрязненные промышленные стоки.

Обработка результатов

Без разбавления. БПК$_5$ X (мг O_2/дм^3) вычисляют по формуле

$$X = X_1 - X_2,$$

где X_1 – массовая доля кислорода в воде до инкубации, мг O_2/дм^3; X_2 – массовая доля кислорода в воде после инкубации через 5 дн., мг O_2/дм^3.

С разбавлением. БПК$_5$ X (мг O_2/дм^3) вычисляют по формуле

$$X = (a - a_1) \cdot n - (b - b_1) \cdot (n - 1),$$

где a – массовая доля кислорода в пробе в "нулевой" день, мг O_2/дм^3; a_1 – массовая доля кислорода в пробе после инкубации, мг O_2/дм^3; b – массовая доля кислорода в "разбавляющей воде" в начале инкубации, мг O_2/дм^3; b_1 – массовая доля кислорода в "разбавляющей воде" в конце инкубации, мг O_2/дм^3; n – величина разбавления.

Пример. Без разбавления. Содержание растворенного кислорода до инкубации X_1 = 8 мг O_2/дм^3; X_2 = 5 мг O_2/дм^3; X = 8 – 5 = 3 мг O_2/дм^3.